

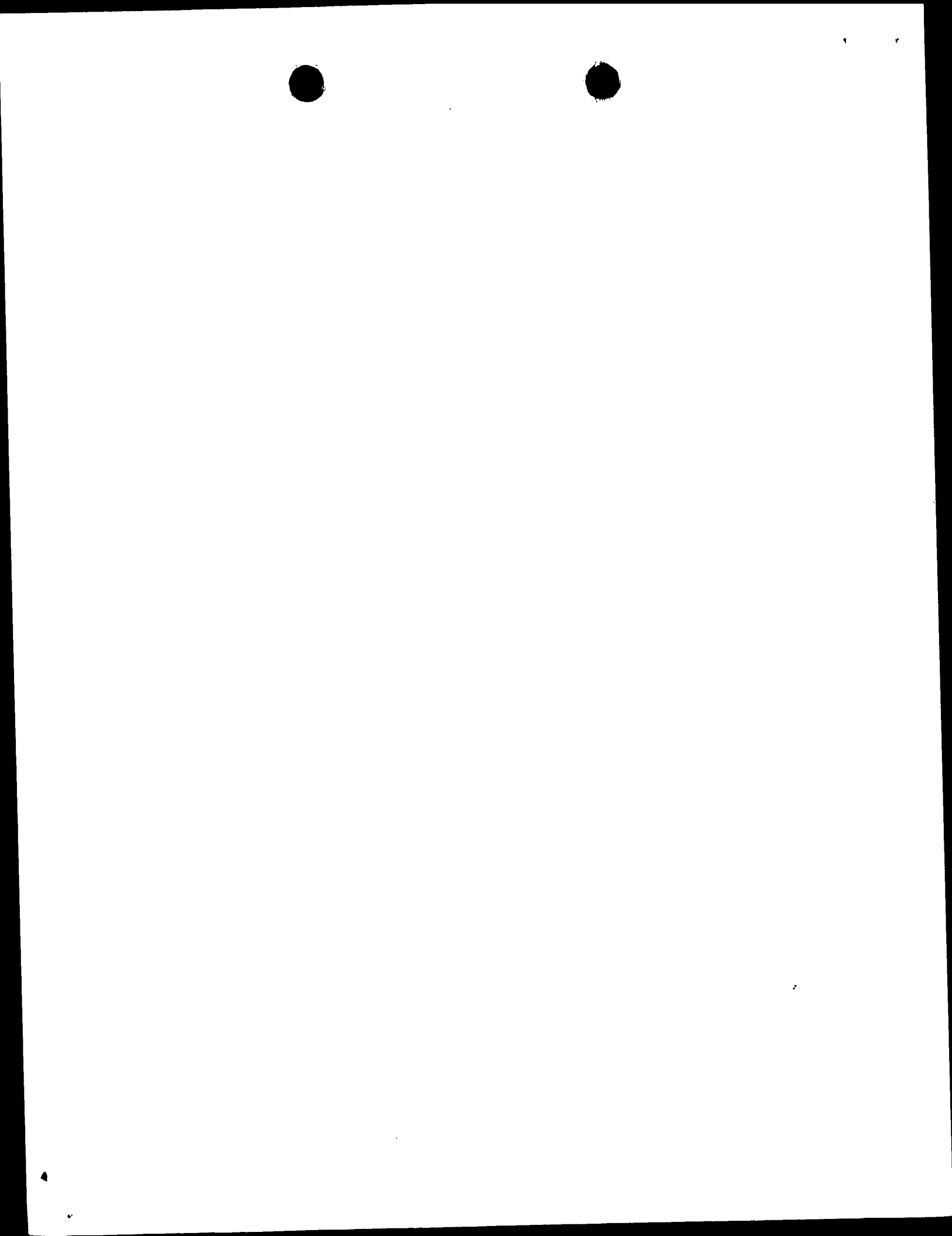
## No title available.

Patent Number: DE19709465  
Publication date: 1998-09-17  
Inventor(s): ROECKRATH ULRIKE DR (DE); BETZ PETER DR (DE); BARTOL FRITZ (DE); WIGGER GEORG (DE); BAUMGART HUBERT DR (DE)  
Applicant(s):: BASF COATINGS AG (DE)  
Requested Patent: ☐ DE19709465  
Application Number: DE19971009465 19970307  
Priority Number(s): DE19971009465 19970307  
IPC Classification: B05D7/26 ; B05D7/16 ; C09D133/14 ; C09D175/04  
EC Classification: C09D175/04  
Equivalents: BR9808204, ☐ EP0964896 (WO9840442), JP2001514692T, ☐ WO9840442

### Abstract

The invention relates to a method for producing scratch resistant coatings, especially scratch resistant multi-layer enamels, characterized in that the coating agents used contain; 1) a storage module  $E'$  in the rubber elastic range of at least  $10^{7.5}$  Pa and a dissipation loss factor  $\tan \delta$  of at least 0.05 at  $20^{\circ}\text{C}$  after hardening, the storage module  $E'$  and the dissipation loss factor having been measured by dynamic mechanical thermo-analysis on free films with a layer thickness of  $40 \pm 10 \mu\text{m}$ ; 2) one or several polyacrylate resins with a hydroxyl value from 100 to 240, an acid value from 0 to 35 and a number average molecular weight of 1,500 to 10,000 as bonding agents; and 3) as a cross-linking agent one or more free or blocked isocyanates and/or triazine based constituents cross-linking hydroxyl groups of the binding agent to form ether and/or ester. The invention also relates to coating agents which are suited to this method.

Data supplied from the esp@cenet database - I2





DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
DE 197 09 465 A 1

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**B 05 D 7/26**  
B 05 D 7/16  
C 09 D 133/14  
C 09 D 175/04

21 Aktenzeichen: 197 09 465.1  
22 Anmeldetag: 7. 3. 97  
43 Offenlegungstag: 17. 9. 98

DE 197 09 465 A 1

71 Anmelder:  
BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE

74 Vertreter:  
Dres. Fitzner, Münch & Jungblut, Rechts- und  
Patentanwälte, Ratingen-Berlin, 40878 Ratingen

72 Erfinder:  
Röckrath, Ulrike, Dr., 48308 Senden, DE; Betz, Peter,  
Dr., 48165 Münster, DE; Bartol, Fritz, 59071 Hamm,  
DE; Wigger, Georg, 48151 Münster, DE; Baumgart,  
Hubert, Dr., 48163 Münster, DE

56 Entgegenhaltungen:

DE	43 22 242 A1
DE	42 26 270 A1
WO	94 22 969 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Herstellung kratzfester Beschichtungen, insbesondere zur Herstellung von  
Mehrschichtlackierungen

57 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfah-  
ren zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen, ins-  
besondere kratzfesten Mehrschichtlackierungen, das da-  
durch gekennzeichnet ist, daß Beschichtungsmittel einge-  
setzt werden, die

1. nach Aushärtung ein Speichermodul  $E'$  im gummiela-  
stischen Bereich von mindestens  $10^{7,5}$  Pa und einen Ver-  
lustfaktor  $\tan \delta$  bei  $20^\circ\text{C}$  mindestens 0,05 aufweisen, wo-  
bei das Speichermodul  $E'$  und der Verlustfaktor mit der  
Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse an freien Fil-  
men mit einer Schichtdicke von  $40 \pm 10 \mu\text{m}$  gemessen  
worden sind,

2. als Bindemittel ein oder mehrere Polyacrylatharze mit  
einer Hydroxylzahl von 100 bis 240, einer Säurezahl von 0  
bis 35 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von  
1500 bis 10000 sowie

3. als Vernetzer ein oder mehrere freie oder blockierte Iso-  
cyanate und/oder mit den Hydroxylgruppen des Binde-  
mittels unter Ether- und/oder Esterbildung vernetzende  
Komponenten auf Triazinbasis enthalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem für dieses  
Verfahren geeignete Beschichtungsmittel.

DE 197 09 465 A 1

## Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen, insbesondere von kratzfesten Mehrschichtlackierungen.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem für dieses Verfahren geeignete Beschichtungsmittel.

In den vergangenen Jahren wurden bei der Entwicklung säure- und etchbeständiger Klarlacke für die Automobilserienlackierung große Fortschritte erzielt. In neuerer Zeit besteht nun vermehrt der Wunsch der Automobilindustrie nach kratzfesten Klarlacken, die gleichzeitig in den übrigen Eigenschaften das bisherige Eigenschaftsniveau beibehalten.

Derzeit gibt es aber zur quantitativen Beurteilung der Kratzfestigkeit einer Beschichtung verschiedene Prüfmethoden, wie beispielsweise die Prüfung mittels des BASF-Bürstentests, mittels der Waschbürstenanlage der Firma AMTEC oder verschiedene Prüfmethode von Automobilherstellern u. a. Nachteilig ist jedoch, daß die einzelnen Prüfergebnisse häufig nicht korrelierbar sind, d. h. daß die Prüfergebnisse bei ein und derselben Beschichtung je nach gewählter Prüfmethode sehr unterschiedlich ausfallen können und das Bestehen eines Kratzfestigkeitstests u. U. keine Rückschlüsse auf das Verhalten in einem anderen Kratztest erlaubt.

Es besteht daher der Wunsch nach einer Methode zur quantitativen Beurteilung der Kratzfestigkeit, bei der mit Hilfe von nur einer Untersuchung der Probe zuverlässige Aussagen über die Kratzfestigkeit der Beschichtung möglich sind. Insbesondere sollte das Ergebnis dieser Untersuchung zuverlässige Rückschlüsse auf die Kratzfestigkeit der Beschichtung in den verschiedenen, obengenannten Tests der Kratzfestigkeit erlauben.

In der Literatur sind nun bereits einige Untersuchungen über die physikalischen Vorgänge bei der Erzeugung von Kratzern und daraus abgeleitete Zusammenhänge zwischen der Kratzfestigkeit und anderen physikalischen Kenngrößen der Beschichtung beschrieben. Eine aktuelle Übersicht über verschiedene Literatur zu kratzfesten Beschichtungen findet sich beispielsweise in J. L. Courter, 23rd Annual International Waterborne, High-Solids and Powder Coatings Symposium, New Orleans 1996.

Außerdem wird beispielsweise in dem Artikel von S. Sano et al., "Relationship Between Viscoelastic Property and Scratch Resistance of Top-Coat Clear Film", Toso Kagaku 1994, 29 (12), Seiten 475-480, die Kratzfestigkeit von verschiedenen, thermisch härtenden Melamin/Acrylat- oder Isocyanat/Acrylat-Systemen mit Hilfe eines Waschbürstentests ermittelt und die gefundene Kratzfestigkeit in Bezug zu viskoelastischen Eigenschaften der Beschichtung gesetzt.

Aus den dort beschriebenen Prüfergebnissen folgern die Autoren, daß Beschichtungen dann eine gute Kratzfestigkeit zeigen würden, wenn entweder das sogenannte "Inter-cross-linking molecular weight" unter 500 liege oder wenn die Glasübergangstemperatur 15°C oder niedriger sei, wobei es im Falle der Klarlackfilme im Automobilbereich allerdings erforderlich sei, daß zur Erzielung einer ausreichenden Härte der Beschichtungen die Glasübergangstemperatur oberhalb von 15°C liege.

Auch in dem Artikel von M. Rösler, E. Klink und G. Kunz in Farbe + Lack, Heft 10, 1994, Seiten 837-843, wird die Kratzfestigkeit unterschiedlicher Beschichtungen mittels verschiedener Prüfmethode untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß harte Lacke bei gleicher Belastung eine höhere Schädigung und damit eine geringere Kratzfestigkeit aufweisen als weiche Lacke.

Ferner wird auch in dem Tagungsbericht von B. V. Gregorovich und P.J. Mc Gonical, Proceedings of the Advanced

Coatings Technology Conference, Illinois, USA, 3.-5. November 1992, Seite 125, festgestellt, daß durch die Erhöhung des plastischen Charakters (Zähigkeit) von Beschichtungen die Kratzfestigkeit aufgrund des verbesserten plastischen Fließens (Ausheilen des Kratzers) verbessert wird, wobei aber der Erhöhung des plastischen Charakters Grenzen durch die übrigen Eigenschaften der Beschichtung gesetzt sind.

Ferner sind aus P. Betz und A. Bartelt, Progress in Organic Coatings, 22 (1993), Seiten 27-37, verschiedene Verfahren zur Bestimmung der Kratzfestigkeit von Beschichtungen bekannt. In diesem Artikel wird außerdem darauf hingewiesen, daß die Kratzfestigkeit von Beschichtungen außer durch die Glasübergangstemperatur beispielsweise noch durch die Homogenität des Netzwerkes beeinflusst wird.

In diesem Artikel wird vorgeschlagen, die Kratzfestigkeit der Klarlack-Beschichtungen durch den Einbau von Siloxan-Makromonomeren zu erhöhen, da diese Siloxan-Makromonomeren zu einer erhöhten Homogenität der Klarlack-Oberfläche und oberhalb von 60°C zu einem verbesserten plastischen Fließen führen.

Weiterhin ist beispielsweise aus Loren W. Hill, Journal of Coatings Technology, Vol. 64, No. 808, May 1992, Seiten 29 bis 41, der Zusammenhang zwischen Speichermodul und Vernetzungsdichte bekannt. Hinweise oder Angaben, wie kratzfeste Beschichtungen erhalten werden können, sind jedoch in diesem Artikel nicht enthalten.

Ferner ist aus der DE-C-39 18 968 ein Verfahren zur Beschichtung von Oberflächen bekannt, bei dem Klarlacke auf Basis von hydroxylgruppenhaltigen Harzen und Polyisocyanaten eingesetzt werden, deren Zusammensetzung so eingestellt ist, daß die Klarlackschicht nach Aushärtung ein Molekulargewicht der Kette zwischen den Vernetzungen von bis zu 200 (gemessen nach der Xylolequellmethode) aufweist. Allerdings sind auch diese Klarlacke bezüglich der Kratzbeständigkeit der resultierenden Beschichtungen noch verbesserungsbedürftig.

Schließlich sind aus der DE-A-43 10 414 und der DE-A-42 04 518 nicht-wäßrige Klarlacke auf der Basis von hydroxylgruppenhaltigen Acrylatharzen und Isocyanaten zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen bekannt, bei denen sich die resultierenden Beschichtungen durch eine verbesserte Kratzbeständigkeit und gute andere Gebrauchseigenschaften auszeichnen. Allerdings besteht auch bei diesen Klarlacken der Wunsch nach einer noch weiter verbesserten Kratzbeständigkeit.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen mit weiter verbesserter Kratzfestigkeit zur Verfügung zu stellen. Dabei sollten die in diesem Verfahren eingesetzten Beschichtungsmittel ferner als Klarlack und/oder Decklack zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung, insbesondere auf dem Kraftfahrzeugsektor, geeignet sein. Ferner sollten die Beschichtungsmittel einen hohen Glanz und gute Chemikalien- und Wetterbeständigkeit aufweisen.

Außerdem sollte die objektive Beurteilung der Kratzfestigkeit der gehärteten Beschichtung unabhängig vom jeweils gewählten Prüfverfahren anhand physikalischer Kenngrößen möglich sein. Dabei sollte dieses Verfahren zur Ermittlung der physikalischen Kenngrößen praxisnah einsetzbar sein und mit hinreichender Genauigkeit eine der visuellen Bewertung möglichst adäquate Charakterisierung der Kratzfestigkeit ermöglichen.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch ein Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Beschichtungsmittel eingesetzt werden, die

1. nach Aushärtung ein Speichermodul  $E'$  im gummielastischen Bereich von mindestens  $10^{7,5}$  Pa und einen Verlustfaktor  $\tan\delta$  bei 20°C von mindestens 0,05 aufweisen, wobei das Speichermodul  $E'$  und der Verlustfaktor  $\tan\delta$  mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse an homogenen freien Filmen mit einer Schichtdicke von  $40 \pm 10 \mu\text{m}$  gemessen worden sind,
2. als Bindemittel ein oder mehrere Polyacrylatharze mit einer Hydroxylzahl von 100 bis 240, bevorzugt mehr als 160 bis 220 und besonders bevorzugt 170 bis 200, einer Säurezahl von 0 bis 35, bevorzugt 0 bis 25, und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1500 bis 10 000, bevorzugt 2500 bis 5000, sowie
3. als Vernetzer ein oder mehrere freie oder blockierte Isocyanate und/oder mit den Hydroxylgruppen des Bindemittels unter Ether- und/oder Esterbildung vernetzende Komponenten auf Triazinbasis enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind außerdem ein Verfahren zur Herstellung einer kratzfesten Mehrschichtlackierung sowie für dieses Verfahren geeignete Beschichtungsmittel.

Es ist überraschend und war nicht vorhersehbar, daß nur durch die Messung der viskoelastischen Eigenschaften mittels der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (im folgenden auch kurz DMTA genannt) an freien Filmen ein universelles, repräsentatives Auswahlkriterium für die Bereitstellung von Beschichtungsmitteln, die zu kratzfesten Beschichtungen führen, zur Verfügung steht. Dabei sind die Ergebnisse der DMTA-Messungen mit den Ergebnissen der unterschiedlichen Prüfmethode der Kratzfestigkeit korrelierbar, so daß nur anhand der Ergebnisse der DMTA-Messungen Aussagen über die Ergebnisse in anderen Kratzfestigkeit-Tests, wie z. B. dem BASF-Bürstentest oder dem AMTEC-Test oder verschiedenen Prüfmethode der Automobilhersteller, möglich sind.

Im folgenden werden nun zunächst die in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen eingesetzten Beschichtungsmittel näher erläutert.

Es ist erfindungswesentlich, daß das Beschichtungsmittel so ausgewählt wird, daß das ausgehärtete Beschichtungsmittel im gummielastischen Bereich ein Speichermodul  $E'$  von mindestens  $10^{7,5}$  Pa, bevorzugt von mindestens  $10^{7,6}$  Pa, besonders bevorzugt von mindestens  $10^{7,7}$  Pa und einen Verlustfaktor bei 20°C von mindestens 0,05, bevorzugt von mindestens 0,07, aufweist, wobei das Speichermodul  $E'$  und der Verlustfaktor  $\tan\delta$  mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse an homogenen freien Filmen mit einer Schichtdicke von  $40 \pm 10 \mu\text{m}$  gemessen worden sind. Der Verlustfaktor  $\tan\delta$  ist dabei definiert als der Quotient aus dem Verlustmodul  $E''$  und dem Speichermodul  $E'$ .

Die Dynamisch-Mechanische Thermo-Analyse ist eine allgemein bekannte Meßmethode zur Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften von Beschichtungen und beispielsweise beschrieben in Murayama, T., Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material, Elsevier, New York, 1978 und Loren W. Hill, Journal of Coatings Technology, Vol. 64, No. 808, May 1992, Seiten 31 bis 33.

Die Durchführung der Messungen kann beispielsweise mit den Geräten MK II, MK III oder MK IV der Firma Rheometrics Scientific erfolgen.

Der Speichermodul  $E'$  und der Verlustfaktor  $\tan\delta$  werden an homogenen freien Filmen gemessen. Die freien Filme werden in bekannter Weise dadurch hergestellt, daß das Beschichtungsmittel auf Substraten appliziert und gehärtet wird, auf denen das Beschichtungsmittel nicht haftet. Als Beispiele für geeignete Substrate seien Glas, Teflon und ins-

besondere Polypropylen bekannt. Polypropylen weist dabei den Vorteil einer guten Verfügbarkeit auf und wird daher normalerweise als Trägermaterial eingesetzt.

Die Schichtdicke der zur Messung eingesetzten freien Filme beträgt dabei im allgemeinen  $40 \pm 10 \mu\text{m}$ .

Die spezielle Auswahl der Beschichtungsmittel über den Wert des Speichermoduls im gummielastischen Bereich und des Verlustfaktors bei 20°C der ausgehärteten Beschichtungsmittel ermöglicht dabei in einfacher Weise die Bereitstellung von Beschichtungsmitteln mit der gewünschten guten Kratzfestigkeit, da beide Kenngrößen durch einfache DMTA-Messungen bestimmbar sind.

Es ist dabei überraschend, daß auch Lacke, die nur einen mittleren oder sogar einen geringen plastischen Anteil, dafür aber einen hohen bis sehr hohen Speichermodul aufweisen, Beschichtungen mit einer hohen Kratzfestigkeit ergeben. Mit steigendem  $\tan\delta$ -Wert und dem genügend hohen Speichermodul  $E'$  nimmt allerdings im allgemeinen die Kratzfestigkeit der resultierenden Beschichtungen zu. Gleichzeitig können sich aber andere anwendungstechnische Eigenschaften der Beschichtungen verschlechtern, so daß in diesem Fall dann aufgrund der anderen Eigenschaften der  $\tan\delta$ -Wert maximal 0,2, bevorzugt maximal 0,1 betragen sollte.

Die erfindungsgemäßen, in dem Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen eingesetzten Beschichtungsmittel enthalten als Bindemittel ein oder mehrere Polyacrylatharze mit einer Hydroxylzahl von 100 bis 240, bevorzugt mehr als 160 bis 220 und besonders bevorzugt 170 bis 200, einer Säurezahl von 0 bis 35, bevorzugt 0 bis 25, und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1500 bis 10 000, bevorzugt 2500 bis 5000. Prinzipiell sind dabei alle Polyacrylatharze mit den angegebenen Kennzahlen (OH-Zahl, Säurezahl und Molekulargewicht) geeignet, sofern sie nach Vernetzung zu Beschichtungen mit den angegebenen viskoelastischen Kenngrößen führen.

Wie es allgemein bekannt ist, hat aber beispielsweise u. a. auch die jeweils gewählte Monomierzusammensetzung Einfluß auf diese viskoelastischen Kenngrößen der ausgehärteten Beschichtung. So nimmt beispielsweise das Speichermodul  $E'$  im allgemeinen mit steigendem Styrolgehalt der Acrylatharze ab. Bevorzugt werden daher als Bindemittel Acrylatharze eingesetzt, die maximal 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Monomeren des Acrylatharzes, vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Styrol, einpolymerisiert enthalten.

Ferner werden als Bindemittel in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln bevorzugt Acrylatharze mit möglichst vielen primären Hydroxylgruppen (besonders bevorzugt sind mindestens 50% bis 100% der OH-Gruppen primäre OH-Gruppen) eingesetzt, da durch eine im Vergleich zu sekundären OH-Gruppen vollständigere Reaktion der primären OH-Gruppen ebenfalls eine Erhöhung des Speichermoduls  $E'$  der aus gehärteten Beschichtungen möglich ist.

Weiterhin werden als Bindemittel bevorzugt Acrylatharze mit einer Glasübergangstemperatur von maximal 70°C, besonders bevorzugt mit einer Glasübergangstemperatur von -40 bis +30°C, eingesetzt.

Die Glasübergangstemperatur kann dabei vom Fachmann unter Zuhilfenahme der Formel

$$1/T_g = \sum W_n/T_{g_n}$$

$T_g$  = Glasübergangstemperatur des Polymeren

$W_n$  = Gewichtsanteil des n-ten Monomers

$T_{g_n}$  = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer

näherungsweise berechnet werden.

Bevorzugt werden als Bindemittel schließlich auch Acrylatharze eingesetzt, die erhalten sind, indem

- (a) 25 bis 62, bevorzugt 41 bis 57 Gew.-% 4-Hydroxy-n-butylacrylat oder 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat oder eine Mischung aus 4-Hydroxy-n-butylacrylat und 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat,
- (b) 0 bis 36 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-% eines von (a) verschiedenen hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder eines hydroxylgruppenhaltigen Esters der Methacrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
- (c) 28 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 34 bis 54 Gew.-% eines von (a) und (b) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
- (d) 0 bis 3, bevorzugt 0 bis 2 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und
- (e) 0 bis 20, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% eines von (a), (b), (c) und (d) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

zu dem Polyacrylatharz polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) stets 100 Gew.-% ergibt und die Zusammensetzung der Komponente (c) so gewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (c) ein Polymethacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von 0 bis +80, bevorzugt 0 bis +60°C, erhalten wird.

Die Herstellung der erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Polyacrylatharze kann nach allgemein gut bekannten Polymerisationsverfahren erfolgen. Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Polyacrylatharzen sind allgemein bekannt und vielfach beschrieben (vgl. z. B.: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seite 24 bis 255 (1961)).

Die erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzten Polyacrylatharze werden insbesondere mit Hilfe des Lösungspolymerisationsverfahrens hergestellt. Hierbei wird üblicherweise ein organisches Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch vorgelegt und zum Sieden erhitzt. In dieses organische Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch werden dann das zu polymerisierende Monomeregemisch sowie ein oder mehrere Polymerisationsinitiatoren kontinuierlich zugegeben. Die Polymerisation erfolgt bei Temperaturen zwischen 100 und 160°C, bevorzugt zwischen 130 und 150°C. Als Polymerisationsinitiatoren werden vorzugsweise freie Radikale bildende Initiatoren eingesetzt. Initiatorart und -menge werden üblicherweise so gewählt, daß bei der Polymerisationstemperatur während der Zulaufphase ein möglichst konstantes Radikalangebot vorliegt.

Als Beispiele für einsetzbare Initiatoren werden genannt: Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid, Dicumylperoxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat.

Die Polymerisationsbedingungen (Reaktionstemperatur, Zulaufzeit der Monomerenmischung, Menge und Art der organischen Lösemittel und Polymerisationsinitiatoren, eventuelle Mitverwendung von Molekulargewichtsreglern, wie z. B. Mercaptanen, Thiolglykolsäureestern und Chlorwasserstoffen) werden so ausgewählt, daß die bevorzugt eingesetzten Polyacrylatharze ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1500 bis 10 000, bevorzugt 2500 bis 5000 (be-

stimmt durch Gelfiltrationschromatographie unter Verwendung eines Polystyrolstandards) aufweisen.

Die Säurezahl der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze kann vom Fachmann durch Einsatz entsprechender Mengen der Komponente (d) eingestellt werden. Analoges gilt für die Einstellung der Hydroxylzahl. Sie ist über die Menge an eingesetzter Komponente (a) und (b) steuerbar.

Als Komponente (a) wird 4-Hydroxy-n-butylacrylat, 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat oder eine Mischung aus 4-Hydroxy-n-butylacrylat und 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat eingesetzt. Als Komponente (a) wird vorzugsweise 4-Hydroxy-n-butylacrylat eingesetzt.

Als Komponente (b) kann – unter der Bedingung, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (b) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von 0 bis +80, vorzugsweise 0 bis +60°C erhalten wird – im Prinzip jeder von (a) verschiedene hydroxylgruppenhaltige Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden genannt: Hydroxyalkylester der Acrylsäure, wie z. B. Hydroxyethylacrylat und Hydroxypropylacrylat und Hydroxyalkylester der Methacrylsäure, wie z. B. Hydroxyethylmethacrylat und Hydroxypropylmethacrylat, sowie die Veresterungsprodukte von Hydroxyalkyl(meth)-acrylaten mit einem oder mehreren Molekülen  $\epsilon$ -Caprolacton.

Als Komponente (c) kann im Prinzip jeder von (a) und (b) verschiedene aliphatische oder cycloaliphatische Ester der Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden genannt: aliphatische Ester der Methacrylsäure mit 4 bis 20 C-Atomen im Alkoholrest, wie z. B. n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, 2-Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylmethacrylat und cycloaliphatische Ester der Methacrylsäure wie z. B. Cyclohexylmethacrylat. Die Zusammensetzung der Komponente (c) wird so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (c) ein Polymethacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von 0 bis +80°C, vorzugsweise 0 bis +60°C erhalten wird.

Als Komponente (d) kann im Prinzip jede ethylenisch ungesättigte Carbonsäure oder eine Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt werden. Als Komponente (d) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt.

Als Komponente (e) kann im Prinzip jedes von (a), (b), (c) und (d) verschiedene ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele für Monomere, die als Komponente (e) eingesetzt werden können, werden genannt: vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol,  $\alpha$ -Alkylstyrol und Vinyltoluol, Amide der Acrylsäure und Methacrylsäure, wie z. B. Methacrylamid und Acrylamid; Nitrile der Methacrylsäure und Acrylsäure; Vinylether und Vinylester. Als Komponente (e) werden vorzugsweise vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Styrol eingesetzt.

Die Zusammensetzung der Komponente (e) wird vorzugsweise so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (e) ein Polymer mit einer Glasübergangstemperatur von +70 bis +120, vorzugsweise +80 bis +100°C erhalten wird.

Die in dem Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen eingesetzten Beschichtungsmittel enthalten als Vernetzer ein oder mehrere freie oder blockierte Isocyanate und/oder mit den Hydroxylgruppen des Bindemittels unter Ether- und/oder Esterbildung vernetzende Komponenten auf Triazinbasis. Sind blockierte Isocyanate enthalten, so handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln um einkomponentige (1K) Klarlacke. Sind freie Iso-

cyanate enthalten, so handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln um Zweikomponentige (2K) Klarlacke.

Als Vernetzer kann im Prinzip jedes auf dem Lackgebiet einsetzbare Polyisocyanat bzw. eine Mischung aus solchen Polyisocyanaten eingesetzt werden, sofern die ausgehärteten Beschichtungen die obengenannten viskoelastischen Eigenschaften aufweisen. Es ist jedoch bevorzugt, Polyisocyanate einzusetzen, deren Isocyanatgruppen an aliphatische oder cycloaliphatische Reste gebunden sind. Beispiele für derartige Polyisocyanate sind Hexamethylen-diisocyanat, Isophorondiisocyanat, Trimethylhexamethylen-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-diisocyanat und 1,3-bis-(2-Isocyanatopropyl-2-yl)benzol (TMXDI) sowie Addukte dieser Polyisocyanate an Polyole, insbesondere niedermolekulare Polyole, wie z. B. Trimethylolpropan und von diesen Polyisocyanaten abgeleitete isocyanuratgruppen- und/oder biuretgruppenhaltige Polyisocyanate. Als Polyisocyanate werden besonders bevorzugt Hexamethylen-diisocyanat und Isophorondiisocyanat, von diesen Diisocyanaten abgeleitete isocyanurat- und/oder biuretgruppenhaltige Polyisocyanate, die vorzugsweise mehr als 2 Isocyanatgruppen im Molekül enthalten, sowie Umsetzungsprodukte aus Hexamethylen-diisocyanat und Isophorondiisocyanat oder einer Mischung aus Hexamethylen-diisocyanat und Isophorondiisocyanat mit 0,3 bis 0,5 Äquivalenten eines niedermolekularen Polyols mit einem Molekulargewicht von 62 bis 500, vorzugsweise von 104 bis 204, insbesondere eines Triols, wie z. B. Trimethylolpropan, eingesetzt.

Zur Blockierung der Polyisocyanate kann im Prinzip jedes für die Blockierung von Polyisocyanaten einsetzbare Blockierungsmittel mit einer ausreichend tiefen Deblockierungstemperatur eingesetzt werden. Derartige Blockierungsmittel sind dem Fachmann gut bekannt und brauchen hier nicht näher erläutert zu werden. Es werden bevorzugt blockierte Polyisocyanate eingesetzt, die sowohl mit einem Blockierungsmittel (I) als auch mit einem Blockierungsmittel (II) blockierte Isocyanatgruppen enthalten, wobei

- das Blockierungsmittel (I) ein Dialkylmalonat oder eine Mischung aus Dialkylmalonaten ist
- das Blockierungsmittel (II) ein von (I) verschiedenes CH-acides Blockierungsmittel, ein Oxim oder eine Mischung aus diesen Blockierungsmitteln ist und
- das Äquivalentverhältnis zwischen den mit (I) blockierten Isocyanatgruppen und den mit (II) blockierten Isocyanatgruppen zwischen 1,0 : 1,0 und 9,0 : 1,0, vorzugsweise zwischen 8,0 : 2,0 und 6,0 : 4,0, besonders bevorzugt zwischen 7,5 : 2,5 und 6,5 : 3,5 liegt.

Die bevorzugt eingesetzten blockierten Polyisocyanate und ihre Herstellung sind beispielsweise auch in der DE-A-43 10 414, Seite 4, Zeile 56, bis Seite 5, Zeile 50, beschrieben.

Als Blockierungsmittel (I) werden Dialkylmalonate oder eine Mischung aus Dialkylmalonaten eingesetzt. Als Beispiele für einsetzbare Dialkylmalonate werden Dialkylmalonate mit je 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten genannt, wie z. B. Malonsäuredimethylester und Malonsäurediethylester, wobei Malonsäurediethylester bevorzugt eingesetzt wird.

Als Blockierungsmittel (II) werden von (I) verschiedene aktive Methylengruppen enthaltende Blockierungsmittel und Oxime sowie Mischungen aus diesen Blockierungsmitteln eingesetzt. Als Beispiele für Blockierungsmittel (II) werden genannt: Acetessigsäuremethyl-, ethyl-, -propyl-, butyl-, -pentyl-, hexyl-, heptyl-, octyl-, nonyl-, -decyl oder -dodecyl-ester, Acetonoxim, Methylalkylketoxim, Acetyla-

ceton, Formaldoxim, Acetonoxim, Benzophenoxim, Acetonoxim und Diisobutylketoxim. Als Blockierungsmittel (II) wird vorzugsweise ein Acetessigsäurealkylester mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylrest oder eine Mischung aus solchen Acetessigsäurealkylestern oder ein Ketoxim bzw. eine Mischung aus Ketoximen eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Acetessigsäurealkylester oder Methylalkylketoxim als Blockierungsmittel (II) eingesetzt.

Bei den als unter Etherbildung mit den Hydroxylgruppen des Bindemittels reagierenden Vernetzern handelt es sich um Aminoplastharze. Aminoplastharze sind dem Fachmann gut bekannt und werden von vielen Firmen als Verkaufsprodukte angeboten. Es handelt sich um Kondensationsprodukte aus Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, und beispielsweise Harnstoff, Melamin, Guanamin und Benzoguanamin. Die Aminoplastharze enthalten Alkohol-, vorzugsweise Methylolgruppen, die in der Regel teilweise oder bevorzugt vollständig mit Alkoholen verethert sind. Es werden insbesondere mit niedrigen Alkoholen, insbesondere mit Methanol oder Butanol veretherte Melamin-Formaldehydharze eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt werden mit niedrigen Alkoholen, insbesondere mit Methanol und/oder Ethanol und/oder Butanol veretherte Melamin-Formaldehydharze, die im statistischen Mittel pro Triazinring noch 0,1 bis 0,25 an Stickstoffatome gebundene Wasserstoffatome enthalten, als Vernetzer eingesetzt.

Bei den unter Estergruppenbildung mit den Hydroxylgruppen des Bindemittels reagierenden Vernetzern auf Triazin-Basis handelt es sich um Umesterungsvernetzer, wie bevorzugt Tris(alkoxycarbonylamino)triazin o.ä., wie beispielsweise auch in der EP-A-604 922 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthalten üblicherweise Bindemittel und Vernetzer in solchen Mengen, daß das oder die Bindemittel in einer Menge von 40 bis 90, vorzugsweise 50 bis 75 Gew.-%, und der oder die Vernetzer in einer Menge von 10 bis 60, vorzugsweise 25 bis 50 Gew.-% vorhanden ist, wobei die Gewichtsprozentangaben auf Bindemittel + Vernetzer = 100 Gew.-% bezogen sind.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel sind auf wäßriger Basis oder bevorzugt auf konventioneller Basis, d. h. auf Basis organischer Lösemittel, formuliert. Für die Herstellung der konventionellen Klarlacke geeignete Lösemittel sind z. B. die zur Herstellung der Acrylatharze eingesetzten Lösemittel.

Die erfindungsgemäß eingesetzten transparenten Beschichtungsmittel enthalten keine bzw. nur transparente Pigmente. Die Beschichtungsmittel können außerdem noch weitere gebräuchliche Zusätze, wie z. B. Lichtschutzmittel, Verlaufshilfsmittel usw. enthalten.

Es können aber auch pigmentierte Beschichtungsmittel hergestellt werden, die nicht transparent sind. Um dies zu erreichen, können im Prinzip alle zur Herstellung von pigmentierten Lacken geeigneten organischen oder anorganischen Pigmente bzw. Mischungen aus solchen Pigmenten eingesetzt werden. Als Beispiele für einsetzbare Pigmente werden genannt: Azopigmente (z. B. Pigment Red 57 : 1, Pigment Yellow 1, Pigment Yellow 13 und Pigment Red 7), Phthalocyaninpigmente (z. B. Pigment Blue 15 : 3 und Phthalocyaninrön), Carbonylpigmente (z. B. Pigment Red 88, Pigment Red 177, Pigment Yellow 123, Pigment Violett 19, Pigment Yellow 24 und Pigment Orange 51 bzw. 52), Diazinipigmente (z. B. Pigment Violett 23), Titandioxid, Farbruß, Eisenoxidschwarz (Magnetit, Trieisentetroxid), Eisenoxidrot (Hämatit, Dieisentetroxid), Eisenoxidgelb (Eisenoxidhydroxid), Eisenoxidbraun (Mischpigment aus Eisenoxidrot, Eisenoxidgelb und Eisenoxidschwarz), Chromoxidgrün (Dichromtrioxid), Nickeltitangelb, Chromtitangelb

und Kobaltblau. Des Weiteren können auch Effektpigmente wie z. B. Metallplättchenpigmente, insbesondere Aluminiumplättchenpigmente und Perlglanzpigmente eingesetzt werden.

Bei der Herstellung von pigmentierten Lacken, die nicht transparent sind, werden Bindemittel, Vernetzer und das Pigment bzw. die Mischung aus Pigmenten im allgemeinen in solchen Mengen eingesetzt, daß das oder die Bindemittel in einer Menge von 39 bis 90, vorzugsweise 45 bis 75 Gew.-%, der oder die Vernetzer in einer Menge von 9 bis 60, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% und das Pigment bzw. die Mischung aus Pigmenten in einer Menge von 1 bis 40, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-% vorhanden ist, wobei die Gewichtsprozentangaben auf Bindemittel + Vernetzer + Pigment bzw. Mischung aus Pigmenten = 100 Gew.-% bezogen sind.

Auch mit den pigmentierten Beschichtungsmitteln, die nicht transparent sind, können Lackierungen, insbesondere einschichtige Lackierungen, mit sehr guten Eigenschaften hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können auf Glas und die unterschiedlichsten Metallsubstrate, wie z. B. Aluminium, Stahl, verschiedene Eisenlegierungen u.ä., aufgebracht werden. Bevorzugt werden sie als Klar- oder Decklack im Bereich der Automobillackierung (Automobilserienlackierung und - bei Verwendung freier Isocyanate - auch im Bereich der Automobilreparaturlackierung) eingesetzt. Selbstverständlich können die Beschichtungsmittel neben der Applikation auf den unterschiedlichsten Metallen auch auf andere Substrate, wie beispielsweise Holz, Papier, Kunststoffe, mineralische Untergründe o.ä. appliziert werden. Sie sind ferner auch im Bereich der Beschichtung von Verpackungsbehältern sowie im Bereich der Beschichtung von Folien für die Möbelindustrie u.ä. einsetzbar.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel jedoch als Decklack in Verfahren zur Herstellung einer Mehrschichtlackierung, insbesondere im Bereich der Automobilserienlackierung, eingesetzt. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, bei dem

- (1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche angebracht wird,
- (2) aus dem Basislack ein Polymerfilm gebildet wird,
- (3) auf der so erhaltenen Basislackschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend
- (4) die Basislackschicht und die Decklackschicht gemeinsam gehärtet werden,

dadurch gekennzeichnet, daß als Decklack ein erfindungsgemäßes Beschichtungsmittel eingesetzt wird.

In Stufe (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens können im Prinzip alle zur Herstellung von zweischichtigen Lackierungen geeigneten pigmentierten Basislacke eingesetzt werden. Derartige Basislacke sind dem Fachmann gut bekannt. Es können sowohl wasserverdünnbare Basislacke als auch Basislacke auf Basis von organischen Lösemitteln eingesetzt werden. Geeignete Basislacke werden beispielsweise beschrieben in der US-A-3,639,147, DE-A-33 33 072, DE-A-38 14 853, GB-A-2 012 191, US-A-3, 953, 644, EP-A-260 447, DE-A-39 03 804, EP-A-320 552, DE-A-36 28 124, US-A-4,719,132, EP-A-297 576, EP-A-69 936, EP-A-89 497, EP-A-195 931, EP-A-228 003, EP-A-38 127 und DE-A-28 18 100. In diesen Patentdokumenten sind auch weitere Informationen über das in Rede stehende basecoat/clearcoat-Verfahren zu finden.

In Stufe (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der in Stufe (1) aufgebraute Basislackfilm getrocknet, d. h. dem Basislackfilm wird in einer Abdunstphase wenigstens

ein Teil der organischen Lösemittel bzw. des Wassers entzogen. Der Basislack wird in der Regel bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 80°C getrocknet.

Danach wird der erfindungsgemäße Decklack aufgebracht und Basislack und Decklack werden gemeinsam gehärtet, üblicherweise durch Erhitzen auf Temperaturen von 120 bis 155°C während einer Zeit von 20 bis 40 min. Durch geeignete Wahl der Vernetzer sind auch niedrigere Einbrenntemperaturen wie im Bereich der Reparatur- und Kunststofflackierung üblich, von unter 100°C, bevorzugt unter 80°C, möglich.

Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel hergestellten Beschichtungen zeichnen sich durch eine gegenüber herkömmlichen Beschichtungen deutlich verbesserte Kratzfestigkeit aus.

Die Kratzfestigkeit der ausgehärteten Beschichtungen kann dabei beispielsweise mit Hilfe des in Fig. 2 auf Seite 28 des Artikels von P. Betz und A. Bartelt, Progress in Organic Coatings, 22 (1993), Seiten 27-37, beschriebenen BASF-Bürstentests, der allerdings bezüglich des verwendeten Gewichts (2000 g statt der dort genannten 280 g) abgewandelt wurde, folgendermaßen beurteilt werden.

Bei diesem Verfahren wird die Lackoberfläche mit einem Siebgewebe, welches mit einer Masse belastet wird, geschädigt. Das Siebgewebe und die Lackoberfläche werden mit einer Waschmittel-Lösung reichlich benetzt. Die Prüftafel wird mittels eines Motorantriebs in Hubbewegungen unter dem Siebgewebe vor- und zurückgeschoben.

Zur Herstellung der Prüftafeln wird zunächst eine ETL mit einer Schichtdicke von 18-22 µm, dann ein Füller mit einer Schichtdicke von 35-40 µm, dann ein schwarzer Basislack mit einer Schichtdicke von 20-25 µm und abschließend das zu prüfende Beschichtungsmittel mit einer Schichtdicke von 40-45 µm appliziert und jeweils gehärtet. Die Tafeln werden nach Applikation der Lacke mindestens 2 Wochen bei Raumtemperatur gelagert, bevor die Prüfung durchgeführt wird.

Der Prüfkörper ist mit Nylon-Siebgewebe (Nr. 11, 31 µm Maschenweite, Tg 50°C) gespanntes Radiergummi (4,5 x 2,0 cm, breite Seite senkrecht zur Kratzrichtung). Das Auf-  
lagegewicht beträgt 2000 g.

Vor jeder Prüfung wird das Siebgewebe erneuert, dabei ist die Laufrichtung der Gewebemaschen parallel zur Kratzrichtung. Mit einer Pipette wird ca. 1 ml einer frisch aufgerührten 0,25%igen Persil-Lösung vor dem Radiergummi aufgebracht. Die Umdrehungszahl des Motors wird so eingestellt, daß in einer Zeit von 80 s 80 Doppelhübe ausgeführt werden. Nach der Prüfung wird die verbleibende Waschflüssigkeit mit kaltem Leitungswasser abgespült und die Prüftafel mit Druckluft trockengeblasen.

Gemessen wird der Glanz nach DIN 67 530 vor und nach Beschädigung (Meßrichtung senkrecht zur Kratzrichtung).

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß Beschichtungsmittel eingesetzt werden, die

1. nach Aushärtung ein Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens 10<sup>7,5</sup> Pa und einen Verlustfaktor tanδ bei 20°C von mindestens 0,05 aufweisen, wobei das Speichermodul E' und der Verlustfaktor tanδ mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse an homogenen freien Filmen mit einer Schichtdicke von 40 ± 10 µm gemessen worden sind,

2. als Bindemittel ein oder mehrere Polyacrylateharze mit einer Hydroxylzahl von 100 bis 240, ei-



ner Säurezahl von 0 bis 35 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1500 bis 10 000 sowie

3. als Vernetzer ein oder mehrere freie oder blockierte Isocyanate und/oder mit den Hydroxylgruppen des Bindemittels unter Ether- und/oder Esterbildung vernetzende Komponenten auf Triazinbasis enthalten.

2. Beschichtungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie

1. nach Aushärtung ein Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens  $10^{7,5}$  Pa und einen Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 20°C von mindestens 0,05 aufweisen, wobei das Speichermodul E' und der Verlustfaktor  $\tan \delta$  mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse an homogenen freien Filmen mit einer Schichtdicke von  $40 \pm 10 \mu\text{m}$  gemessen worden sind,

2. als Bindemittel ein oder mehrere Polyacrylatharze mit einer Hydroxylzahl von 100 bis 240, einer Säurezahl von 0 bis 35 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1500 bis 10 000 sowie

3. als Vernetzer ein oder mehrere freie oder blockierte Isocyanate und/oder mit den Hydroxylgruppen des Bindemittels unter Ether- und/oder Esterbildung vernetzende Komponenten auf Triazinbasis enthalten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Beschichtungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmittel nach Aushärtung ein Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens  $10^{7,6}$  Pa, bevorzugt von mindestens  $10^{7,7}$  Pa, und/oder einen Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 20°C von mindestens 0,07 aufweisen.

4. Verfahren oder Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmittel als Bindemittel ein oder mehrere Polyacrylatharze mit einer Hydroxylzahl von mehr als 160 bis 220, bevorzugt 170 bis 200, und/oder einer Säurezahl von 0 bis 25 und/oder einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2500 bis 5000 enthalten.

5. Verfahren oder Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmittel als Bindemittel ein oder mehrere Polyacrylatharze enthalten, die

- erhältlich sind unter Verwendung von maximal 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren, vinylaromatischer Kohlenwasserstoffe und/oder

- eine Glasübergangstemperatur von maximal +70°C, bevorzugt eine Glasübergangstemperatur von -40 bis +30°C aufweisen und/oder

- bei denen mindestens 50% der OH-Gruppen primäre OH-Gruppen sind.

6. Verfahren oder Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmittel als Bindemittel ein oder mehrere Polyacrylatharze enthalten, die erhältlich sind, indem

(a) 21 bis 62, bevorzugt 41 bis 57 Gew.-%, 4-Hydroxy-n-butylacrylat oder 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat oder eine Mischung aus 4-Hydroxy-n-butylacrylat und 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat, (b) 0 bis 36 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%,

eines von (a) verschiedenen hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder eines hydroxylgruppenhaltigen Esters der Methacrylsäure oder

eines Gemisches aus solchen Monomeren, (c) 28 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 34 bis 54 Gew.-%, eines von (a) und (b) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,

(d) 0 bis 3, bevorzugt 0 bis 2 Gew.-%, einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und

(e) 0 bis 20, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, eines von (a), (b), (c) und (d) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

zu dem Polyacrylatharz polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) stets 100 Gew.-% ergibt und die Zusammensetzung der Komponente (c) so gewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (c) ein Polymethacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von 0 bis +80, bevorzugt 0 bis +60°C, erhalten wird.

7. Verfahren oder Beschichtungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmittel als Bindemittel ein oder mehrere Polyacrylatharze enthalten, die erhältlich unter Verwendung einer Komponente (e), die so ausgewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (e) ein Polymer mit einer Glasübergangstemperatur von +70 bis +120°C erhalten wird.

8. Verfahren oder Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmittel als Vernetzer Isocyanate enthalten, die mit sowohl mit einem Blockierungsmittel (I) als auch mit einem Blockierungsmittel (II) blockierte Isocyanate enthalten, wobei

- das Blockierungsmittel (I) ein Dialkylmalonat oder eine Mischung aus Dialkylmalonaten ist,

- das Blockierungsmittel (II) ein von (I) verschiedenes CII-acides Blockierungsmittel, ein Oxim oder eine Mischung aus diesen Blockierungsmitteln ist und

- das Äquivalentverhältnis zwischen den mit (I) blockierten Isocyanatgruppen und den mit (II) blockierten Isocyanatgruppen zwischen 1,0 : 1,0 und 9,0 : 1,0, bevorzugt zwischen 8,0 : 2,0 und 6,0 : 4,0, besonders bevorzugt zwischen 7,5 : 2,5 und 6,5 : 3,5 liegt.

9. Verfahren oder Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmittel als Vernetzer Isocyanate mit freien Isocyanatgruppen enthalten.

10. Verfahren oder Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmittel neben Isocyanaten als weiteren Vernetzer Tris(alkoxycarbonylamino)triazin enthalten.

11. Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, bei dem

(1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche angebracht wird,

(2) die Basislackschicht getrocknet oder vernetzt wird,

(3) auf der so erhaltenen Basislackschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend

(4) die Decklackschicht gehärtet wird,

13  
dadurch gekennzeichnet, daß als Decklack ein Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 2 bis 10 eingesetzt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen auf dem Kraftfahrzeugsektor eingesetzt wird. 5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ner Säurezahl von 0 bis 35 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1500 bis 10 000 sowie

3. als Vernetzer ein oder mehrere freie oder blockierte Isocyanate und/oder mit den Hydroxylgruppen des Bindemittels unter Ether- und/oder Esterbildung vernetzende Komponenten auf Triazinbasis enthalten.

2. Beschichtungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie

1. nach Aushärtung ein Speichermodul  $E'$  im gummielastischen Bereich von mindestens  $10^{7,5}$  Pa und einen Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei  $20^\circ\text{C}$  von mindestens 0,05 aufweisen, wobei das Speichermodul  $E'$  und der Verlustfaktor  $\tan \delta$  mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse an homogenen freien Filmen mit einer Schichtdicke von  $40 \pm 10 \mu\text{m}$  gemessen worden sind,

2. als Bindemittel ein oder mehrere Polyacrylatharze mit einer Hydroxylzahl von 100 bis 240, einer Säurezahl von 0 bis 35 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1500 bis 10 000 sowie

3. als Vernetzer ein oder mehrere freie oder blockierte Isocyanate und/oder mit den Hydroxylgruppen des Bindemittels unter Ether- und/oder Esterbildung vernetzende Komponenten auf Triazinbasis enthalten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Beschichtungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmittel nach Aushärtung ein Speichermodul  $E'$  im gummielastischen Bereich von mindestens  $10^{7,6}$  Pa, bevorzugt von mindestens  $10^{7,7}$  Pa, und/oder einen Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei  $20^\circ\text{C}$  von mindestens 0,07 aufweisen.

4. Verfahren oder Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmittel als Bindemittel ein oder mehrere Polyacrylatharze mit einer Hydroxylzahl von mehr als 160 bis 220, bevorzugt 170 bis 200, und/oder einer Säurezahl von 0 bis 25 und/oder einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2500 bis 5000 enthalten.

5. Verfahren oder Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmittel als Bindemittel ein oder mehrere Polyacrylatharze enthalten, die

- erhältlich sind unter Verwendung von maximal 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyacrylatharzes eingesetzten Monomeren, vinylaromatischer Kohlenwasserstoffe und/oder

- eine Glasübergangstemperatur von maximal  $+70^\circ\text{C}$ , bevorzugt eine Glasübergangstemperatur von  $-40$  bis  $+30^\circ\text{C}$  aufweisen und/oder

- bei denen mindestens 50% der OH-Gruppen primäre OH-Gruppen sind.

6. Verfahren oder Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmittel als Bindemittel ein oder mehrere Polyacrylatharze enthalten, die erhältlich sind, indem

(a) 21 bis 62, bevorzugt 41 bis 57 Gew.-%, 4-Hydroxy-n-butylacrylat oder 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat oder eine Mischung aus 4-Hydroxy-n-butylacrylat und 4-Hydroxy-n-butylmethacrylat,

(b) 0 bis 36 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%, eines von (a) verschiedenen hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder eines hydroxylgruppenhaltigen Esters der Methacrylsäure oder

eines Gemisches aus solchen Monomeren,

(c) 28 bis 75 Gew.-%, bevorzugt 34 bis 54 Gew.-%, eines von (a) und (b) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,

(d) 0 bis 3, bevorzugt 0 bis 2 Gew.-%, einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und

(e) 0 bis 20, bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%, eines von (a), (b), (c) und (d) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

zu dem Polyacrylatharz polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) stets 100 Gew.-% ergibt und die Zusammensetzung der Komponente (c) so gewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (c) ein Polymethacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von 0 bis  $+80^\circ\text{C}$ , bevorzugt 0 bis  $+60^\circ\text{C}$ , erhalten wird.

7. Verfahren oder Beschichtungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmittel als Bindemittel ein oder mehrere Polyacrylatharze enthalten, die erhältlich unter Verwendung einer Komponente (e), die so ausgewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (e) ein Polymer mit einer Glasübergangstemperatur von  $+70$  bis  $+120^\circ\text{C}$  erhalten wird.

8. Verfahren oder Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmittel als Vernetzer Isocyanate enthalten, die mit sowohl mit einem Blockierungsmittel (I) als auch mit einem Blockierungsmittel (II) blockierte Isocyanate enthalten, wobei

- das Blockierungsmittel (I) ein Dialkylmalonat oder eine Mischung aus Dialkylmalonaten ist,

- das Blockierungsmittel (II) ein von (I) verschiedenes CII-acides Blockierungsmittel, ein Oxim oder eine Mischung aus diesen Blockierungsmitteln ist und

- das Äquivalentverhältnis zwischen den mit (I) blockierten Isocyanatgruppen und den mit (II) blockierten Isocyanatgruppen zwischen 1,0 : 1,0 und 9,0 : 1,0, bevorzugt zwischen 8,0 : 2,0 und 6,0 : 4,0, besonders bevorzugt zwischen 7,5 : 2,5 und 6,5 : 3,5 liegt.

9. Verfahren oder Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmittel als Vernetzer Isocyanate mit freien Isocyanatgruppen enthalten.

10. Verfahren oder Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmittel neben Isocyanaten als weiteren Vernetzer Tris(alkoxycarbonylamino)triazin enthalten.

11. Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen, bei dem

(1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche angebracht wird,

(2) die Basislackschicht getrocknet oder vernetzt wird,

(3) auf der so erhaltenen Basislackschicht ein transparenter Decklack aufgebracht wird und anschließend

(4) die Decklackschicht gehärtet wird,

dadurch gekennzeichnet, daß als Decklack ein Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 2 bis 10 eingesetzt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen auf dem Kraftfahrzeugsektor eingesetzt wird. 5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65